

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7-187705

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C 0 3 C 3/068  
3/15  
8/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8

OL

(全 1 1 頁)

(21) 出願番号 特願平6-287859

(22) 出願日 平成6年(1994)11月22日

(31) 優先権主張番号 9314127

(32) 優先日 1993年11月25日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 393027109

ツエルデック アクチェンゲゼルシャフト

ケラーミッシェ ファルベン

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム

マイン グートロイトシュトラッセ 2

15

(72) 発明者 ジェローム アンケティル

フランス国 サンレオナルデーノブ

ラ プラス デ ラ コレギアル 4

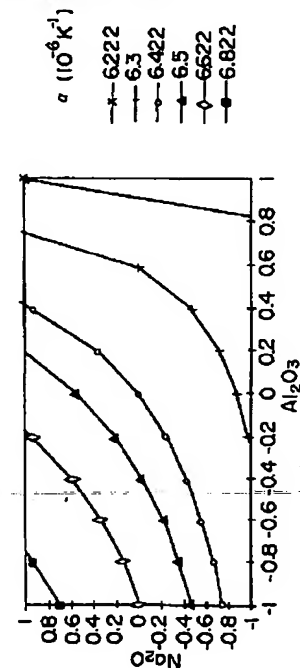
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物、その製造法、ならびに該ガラスフリット組成物からなる、ガラス、陶磁器およびセラミックのための装飾用琺瑯

(57) 【要約】

【目的】 使用目的に最適なガラスフリット組成物を見出すために、当業者に大きい選択可能性を与えるような鉛およびカドミウムを含有しないか、または微量ではあるが、しかし種々の使用量を使用することによって、極めて異なる性質の像を示すガラスフリット組成物。

【構成】 硼酸塩ガラスを基礎とする、鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物の場合に、該ガラスフリット組成物が網状化組織形成酸化物として酸化硼素以外に酸化ランタン 1 ~ 2.4 モル% および珪酸 0 ~ 1.0 モル% を含有し、酸化硼素 ( $B_2O_3$ ) 対酸化ランタン ( $La_2O_3$ ) のモル比が 3 対 1 ~ 9.9 対 1 の範囲内にある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硼酸塩ガラスを基礎とする、鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物において、該ガラスフリット組成物が網状化組織形成酸化物として酸化硼素以外に酸化ランタン 1～24 モル% および珪酸 0～10 モル% を含有し、酸化硼素 ( $B_2O_3$ ) 対酸化ランタン ( $La_2O_3$ ) のモル比が 3 対 1～9.9 対 1 の範囲内にあることを特徴とする、鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物。

【請求項 2】 本質的に珪酸を含有しない、請求項 1 記載のガラスフリット組成物。

【請求項 3】  $La_2O_3$  2～24 モル%、 $B_2O_3$  30～80 モル% ならびに一連のアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、酸化アルミニウムおよび酸化亜鉛からの 1 つまたはそれ以上の酸化物を 4～65 モル% の全重量で含有する、請求項 1 または 2 に記載のガラスフリット組成物。

【請求項 4】  $La_2O_3$  4～22 モル%、 $B_2O_3$  45～75 モル%、 $Al_2O_3$  0～25 モル%、 $ZnO$  0～30 モル%、 $Na_2O$  0～25 モル%、 $K_2O$  0～10 モル% および  $CaO$  および/または  $BaO$  0～10 モル% を含有し、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$  および  $BaO$  の全重量が 10～50 モル% に達し、かつ付加的に全部で先に記載した金属酸化物以外のものが 10 モル% まで存在していてよい、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のガラスフリット組成物。

【請求項 5】 本質的に  $La_2O_3$  4～22 モル%、 $B_2O_3$  50～70 モル%、 $Al_2O_3$  0～20 モル%、 $ZnO$  0～25 モル%、 $Na_2O$  0～20 モル%、 $K_2O$  0～10 モル% および  $CaO$  および/または  $BaO$  0～10 モル% からなり、この場合  $Al_2O_3$  および  $ZnO$  からなる総和は 10～30 モル% であり、記載されたアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物からなる総和は 4～20 モル% である、請求項 4 記載のガラスフリット組成物。

【請求項 6】 ガラスフリットにおいて、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成を有することを特徴とするガラスフリット。

【請求項 7】 請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成を有するガラスフリットを、ガラス配合物を 800～1300℃ で熔融し、引続き熔融液を冷却し、かつ冷却の際に得られるグラニュールを微粉砕することにより製造する方法において、ガラス配合物が本質的にガラスフリット組成物に相応するモル組成で酸化物および/または酸化物を形成する化合物からなることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成を有するガラスフリットの製造法。

【請求項 8】 ガラス、陶磁器およびセラミックのための装飾用珪瑯において、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成を有する、鉛およびカドミウムを含有

しないガラスフリットからなることを特徴とする、ガラス、陶磁器およびセラミックのための装飾用珪瑯。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、硼酸塩ガラスを基礎とする、鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物、その製造法、ならびに該ガラスフリット組成物からなる、ガラス、陶磁器およびセラミックのための装飾用珪瑯に関する。該ガラスフリット組成物の本発明による本質的な成分は、酸化ランタン ( $La_2O_3$ ) であり、これに反して珪酸 ( $SiO_2$ ) は、存在しないか、または微量でのみ存在する。

## 【0002】

【従来の技術】 ガラス、ガラスセラミック、陶磁器、ポーンチャイナおよびセラミックからなる物体の珪瑯引きおよび装飾のために、使用に必要とされる性質プロフィールとは無関係に異なる組成を有するガラスフリットが必要とされる。珪酸塩ガラスを基礎とする青色含有のガラスフリットは、性質、例えば熱膨張係数、熔融挙動および化学的安定性に関連して特に変動する。

【0003】 毒物学的理由から、鉛もカドミウムも含有していない組成を有するガラスフリットである必要がますます増大している。実際に、珪酸塩ガラスを基礎とする鉛不含およびカドミウム不含の種々のガラスフリット組成物、例えば高い酸化亜鉛含量を有するもの（例えば、欧州特許第 0267154 号明細書、参照）または高い酸化亜鉛含量を有するもの（例えば、欧州特許出願公開第 0347379 号明細書、参照）または高いジルコニウム含量およびリチウム含量を有するもの（例えば、欧州特許第 0294502 号明細書、参照）が既に知られているが、しかし、種々の望ましい性質にも拘わらず 1 つまたは別の要求を満足させることは必ずしも可能である訳ではない。

【0004】 更に、前記の理由から、使用目的に最適なガラスフリット組成物を見出すために、当業者に大きい選択可能性を与えるような鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物に対する要求は、ますます大きいものとなる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 更に、本発明の課題は、微量ではあるが、しかし種々の使用量を使用することによって、極めて異なる性質の像を有するガラスフリット組成物を得ることに向けられている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 この課題は、該ガラスフリット組成物が網状化組織形成酸化物として酸化ランタン 1～24 モル% および珪酸 0～10 モル% を含有し、酸化硼素 ( $B_2O_3$ ) 対酸化ランタン ( $La_2O_3$ ) のモル比が 3 対 1～9.9 対 1 の範囲内にあることによって特徴付けられる、硼酸塩ガラスを基礎とする、鉛およびカド

ミウムを含有しないガラスフリット組成物によって解決される。

【0007】ガラスフリット組成物は、特に $\text{SiO}_2$  5モル%未満を含有し、特に有利には本質的に $\text{SiO}_2$ を含有しない、即ち1モル%未満含有する。

【0008】通常、本発明によるガラスフリット組成物は、 $\text{La}_2\text{O}_3$  2～24モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  30～80モル%および4～65モル%の全体量での一連の酸化アルミニウム、酸化亜鉛、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物からの1つまたはそれ以上の酸化物を含有するが、しかし、有利には、本質的に $\text{SiO}_2$ を含有していない。その上、本質的に $\text{Li}_2\text{O}$ の含有しない組成物は、有利である。

【0009】本発明による硼酸塩ガラスは、 $\text{BO}_3$ 基および $\text{LaO}_3$ 基を本質的な網状組織形成基として含有する。

【0010】硼酸塩ガラスの粘度は、珪酸塩ガラスの場合よりも数倍低く (Ullmann's encyclopedia of Industrial chemistry, 第A12巻, 第5版, 1989, 第376～377頁、参照)、このことは、本発明による組成物を有するガラスフリットの利点でもある。

【0011】二成分系位相図 $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ から、液相中に $\text{La}_2\text{O}_3$ 含量1～約25モル%を有する系が液相中に混合の欠陥を有することは明白である (E. M. Levin 他, J. Amer. Ceram. Soc. 44 (2), 89 (1961), 参照)。このことは、このような組成物が析出されたガラスを形成することを意味する。ところで、意外なことに、該組成物が付加的に別の酸化物、殊に $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含有する場合に、前記析出は回避され、かつ純粋なガラス相を混合の欠陥範囲内でも、即ち $\text{B}_2\text{O}_3$ 対 $\text{La}_2\text{O}_3$ のモル比3対1～99対1の際に安定化させることができることが見い出された。従って、99対1を上廻る $\text{B}_2\text{O}_3$ 対 $\text{La}_2\text{O}_3$ のモル比を有するが、しかし純粋な硼酸塩ガラスと殆ど区別することができないガラスフリットを除外して、予想することができたものよりも少ない $\text{La}_2\text{O}_3$ 含量を有する完全に新規のガラスフリットを製造することができる。

【0012】好ましいガラスフリット組成物は、 $\text{La}_2\text{O}_3$  4～22モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  45～75モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～25モル%、 $\text{ZnO}$  0～30モル%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～25モル%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～10モル%および $\text{CaO}$  および/または $\text{BaO}$  0～10モル%を含有し、この場合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  および $\text{CaO}$  および/または $\text{BaO}$ の全体量は、10～5モル%であり、前記酸化物以外のものは、全部で10モル%までの量で存在していてよい。特に好ましいガラスフリットの組成物は、本質的に $\text{La}_2\text{O}_3$  4～22モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  50～70モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～20モル%、 $\text{ZnO}$  0～25モル%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～20モル%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～1モル%および $\text{CaO}$  および/または $\text{BaO}$  0～1モル%からなり、こ

の場合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZnO}$ との総和は、10～30モル%であり、記載したアルカリ金属酸化物とアルカリ土類金属酸化物との総和は、4～20モル%である。

【0013】特許請求の範囲に記載されたガラスフリット組成物は、公知方法で、即ち出発物質の混合物を800～1300℃の温度で熔融し、引続き熔融液を水中で急速に冷却する(急冷する)ことによって製造され、この場合熔融液は、常法で耐火性材料からなるセラミックろつぼ中または適当な外被を有する炉中で行なわれる。

【0014】出発物質は、酸化物の形または熔融条件下で形成される化合物の形で熔融すべき混合物中に導入され;例えばアルカリ金属は、しばしば炭酸塩の形で使用され;ガラスフリットが付加的に弗化物を含有する場合には、このガラスフリットは、一般にアルカリ金属弗化物および/またはアルカリ土類金属弗化物の形または $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ の形で使用される。このガラスフリットの熔融および急冷の後、グラニュール、鱗片または別のフリット断片は微粉砕される。

【0015】実施例は、種々の成分の選択ならびに種々の成分の割合が所望の化学的物理的性質によって制限されていることを示す:

— 本発明によるガラスフリット組成物の場合、三酸化ランタンの添加は、化学的耐性(耐酸性および耐アルカリ液性)の改善およびガラスの熔融可能性の減少を導く。従って、ランタンイオン $\text{La}^{3+}$ 、同様に例えば珪酸塩ガラス中の珪素 $\text{Si}^{4+}$ は、この種のガラス中で網状組織形成剤として作用する。

【0016】—  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量が増大するにつれて、平均的膨張係数 $\alpha$  ( $\alpha_{20/300}^{\circ\text{C}} 10^{-7} \text{K}^{-1}$ )は減少し、熔融開始 $T_d$  ( $\eta = 10^7 \text{ dPas}$ ; ASTM C338-73)は上昇する。

【0017】—  $\text{Na}_2\text{O}$ 含量が増大するにつれて、 $\alpha$ は上昇し、 $T_d$ は減少する。

【0018】—  $\text{ZnO}$ 含量が増大するにつれて、酸安定性および $\alpha$ は増大し、 $T_d$ は減少する。

【0019】—  $\text{BaO}$ 含量が増大するにつれて、 $\alpha$ は減少し、 $T_d$ は増大する。

【0020】—  $\text{TiO}_2$ 含量が増大するにつれて、酸安定性は増大する。

【0021】酸化物、即ち $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ ならびに $\text{Al}_2\text{O}_3$ および/または $\text{ZnO}$ および一般に $\text{CaO}$ および/または $\text{BaO}$ によって全部または部分的に置換されていてよい $\text{Na}_2\text{O}$ を微量だけ用いた場合には、性質が極めて異なっているもよいガラスフリットが得られる;即ち、例示的にフリット $\alpha$ の場合には、 $\alpha$ は、例えば約 $50 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ～約 $100 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ の範囲内にあり、熔融開始 $T_d$ は、470～670℃の範囲内にある。

【0022】本発明によるガラスフリット組成物のガラスフリットを用いた場合には、容易に意図的に調節可能

な性質のために、数多くの使用分野を推論することができ、そのためにこれまで青色含有の珪酸塩ガラスが必要とされた。

【0023】本発明によるフリット組成物を用いた場合には、即ち添加される酸化物の組成に応じて、得られたフリットは、1つまたはそれ以上の無機顔料との関連でガラス、セラミックまたは陶磁器の装飾用珪瑯の製造を可能にする。しかし、珪酸塩を含有していないが、しかし硼素およびランタンを含有している本発明によるフリットのガラス構造は、複合ガラスの曲げ過程ならびに硬質ガラスの曲げ過程で必要とされる温度で熔融可能であり；この理由から、本発明によるフリット組成物は、風防ガラス、船尾ガラス (Heckscheiben) またはサイドガラス (Seitenscheiben) およびパノラマルーフ (Panoramadaechern) の製造ならびにガラスまたはセラミックからの板および別の物体の製造に適當である。

【0024】本発明によるガラスフリットおよび顔料に適した媒体および必要に応じて他の添加剤は、計画される使用に関連して選択される。該媒体は粒子と一緒に懸濁液を形成し、かつ焼付け過程の間に完全に焼き付けら\* 20

\*れることは、極めて重要なことである。

【0025】前記のように、本発明によるフリット組成物ならびに相応するフリットは、これまで主として青色含有の珪酸塩フリットに決定されていた使用分野を開拓するものである。当業者にとって、この新規のフリットにより、フリット組成物の幅広いスペクトルからそれぞれの使用目的に最適なフリットを選択することができることを可能にする物質が提供される。

【0026】

【実施例】

例 1 ~ 3

— 船尾ガラスまたはサイドガラスおよびパノラマルーフ (単層安全ガラス) のための珪瑯に使用するために、例 1 に記載の組成を有するフリットを製造した。

【0027】— 風防ガラス (複合ガラス) のための珪瑯に使用するために、例 2 および 3 に記載の組成を有するフリットを製造した。

【0028】

【表 1】

例 No.	1 モル %	2 モル %	3 モル %
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,14	4,94	9,27
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,29	57,03	55,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,81	15,21	9,26
ZnO	11,86	11,41	14,81
Na <sub>2</sub> O	7,9	11,41	11,11

【0029】例 4 ~ 39

次の 3 組の組成物を試験した：

\* La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.5 対 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.5 のモル比から出発して表示 “6.5” を有する組。

【0030】\* La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.5 対 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.5 のモル比から出発して表示 “12.5” を有する組。

【0031】\* La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5 対 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.5 のモル比から出発して表示 “2.5” を有する組。 40

【0032】全部で 39 の例 (例 1 ~ 3 を含めて) の組

成は、第 1 a 表 (組 6.5) ; 2 a (組 12.5) および 3 a (組 2.5) に記載されている。もう 1 つの表 (No. 1 b、2 b および 3 b) は、全ての組に属し、この場合例には、順次に線状熱膨張係数 (α) が記載されており；更に、第 1 b 表、第 2 b 表および第 3 b 表には、39 のフリットの軟化開始 (Td) が包含されている。

【0033】

【表 2】

第1a表: "組8.5"

例	4	2	5	6	1	7
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,76	4,94	4,94	5,14	5,14	5,14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,94	57,03	57,03	59,29	59,29	59,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,65	15,21	15,21	15,81	15,81	15,81
ZnO	10,99	11,41	11,41	11,86	11,86	11,86
Na <sub>2</sub> O	14,65	7,6	11,41	3,95		7,9
BaO		3,8		3,95	7,9	

(組成は、モル%で記載されている)。

【0034】

\* \* 【表3】

第1b表: "組8.6-αおよびTd"

例No.	$\alpha \times 10^{-3} K^{-1}$	Td (°C)
6	55,3	594
1	57,9	612
7	61,9	551
2	63,7	579
5	70,9	537
4	88,0	476

【0035】

※ ※ 【表4】

第2a表: "組12.5"

例	8	9	10	11	12	13	3	14	15	16
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,77	8,77	8,93	8,93	8,93	9,09	9,26	9,43	9,43	9,61
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,63	52,63	53,57	53,57	53,57	54,54	55,56	56,6	56,6	57,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,77	8,77	8,93	8,93	8,93	9,09	9,26	9,43	15,09	9,61
ZnO	14,03	14,03	14,28	14,28	14,28	14,54	14,81	15,09	11,32	15,38
Na <sub>2</sub> O	8,77	15,79	10,71	7,14	14,28	12,73	11,11	9,43	7,55	7,69
BaO	7,02		3,57	7,14						

【0036】

【表5】

第2表 (続)

例	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
$\text{La}_2\text{O}_3$	9,61	10	10	10	10	10,42	10,42	10,42	10,42	10,64
$\text{B}_2\text{O}_3$	57,69	60	60	60	60	62,5	62,5	62,5	62,5	63,83
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9,61	10	10	10	10	10,42	10,42	10,42	6,25	17,02
$\text{ZnO}$	11,54	12	12	12	12	16,67	12,5	8,33	12,5	
$\text{Na}_2\text{O}$	11,54	4		4	8		4,17	8,33	8,33	8,51
$\text{BaO}$		4	8							
$\text{CaO}$				4						

【0037】

\* \* 【表6】

第2表 (続)

例	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
$\text{La}_2\text{O}_3$	10,87	10,87	10,87	10,87	11,11	11,36	11,36	11,9	12,5	
$\text{B}_2\text{O}_3$	65,22	65,22	65,22	65,22	66,67	68,18	68,18	71,43	75,0	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10,87	5,52	10,87	6,52	17,78	6,82	11,36	11,9	12,5	
$\text{ZnO}$	13,04	13,04	8,69	8,69		9,09				
$\text{Na}_2\text{O}$		4,35	4,35	8,69	4,45	4,54	9,09	4,76		

【0038】

【表7】

第2b表: "組12. 5-αおよびTd"

例No.	$\alpha \times 10^{-4} K^{-1}$	Td (°C)
22	52,0	659
27	53,6	665
35	53,8	677
18	59,6	596
19	60,0	620
32	61,8	614
20	61,9	619
14	62,0	586
31	62,1	612
26	62,2	620
28	62,5	609
23	62,4	607
29	63,2	603
34	63,5	635
15	68,0	600
16	68,6	622
21	68,8	595
25	68,9	586
33	69,0	589
24	71,9	597
13	73,2	577
10	75,1	554
11	75,7	543
30	76,8	559

【0039】

\* \* 【表8】

第2b表 (続々)

3	78,9	522
8	80,2	520
17	80,9	537
12	84,3	516
9	87,6	488

【0040】

※ ※ 【表9】

第3a表: "組25"

例	36	37	38	39
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,86	19,23	21,19	21,74
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,57	57,69	63,56	65,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2,54	
ZnO	21,43	23,08	12,71	13,04
Na <sub>2</sub> O	7,14			

【0041】

\* \* 【表10】

第3b表: “組25- $\alpha$ およびTd”

例No.	$\alpha \cdot 10^{-6} K^{-1}$	Td (°C)
37	60,0	666
39	63,0	674
38	67,6	662
36	74,2	574

【0042】第4表は、組6. 5の次の組成物:  $La_2O_3$  5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20-ZnO 14 (モルでの組成) への添加剤としてのNa<sub>2</sub>Oの影響を ※ 示す。専ら、Na<sub>2</sub>Oのモル含量が変化する。  
 【0043】  
 【表11】

第4表

例No.	Na <sub>2</sub> O	$\alpha \cdot 10^{-6} K^{-1}$	Td °C
7	10	6,193	551
5	15	7,086	532,4
4	20	8,798	476,3

【0044】組12. 5の次の組成物:  $La_2O_3$  12. 5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との組合せの影響は、図1 ( $\alpha$ ) および図2 (Td) に示されている。図1および2には、平均的熱膨張係数 $\alpha$  (図1) および温度Td (溶融開始) (図2) に対して記載された値の曲線群が示されており、したがってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびNa<sub>2</sub>Oについて図面に記載された限界値 (モルでの記載) および出発混合物の組成により、 $\alpha$  およびTdに関する所望の値を有するガラスフリットのモルでの組成を測定することができる (図3)。

【0045】組12. 5の次の組成物:  $La_2O_3$  12. 5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75 (モルでの組成) への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnOとの組合せの影響は、図4 ( $\alpha$ ) および図5 (Td) に示されており、かつ図7 ( $\alpha$ ) および図8 (Td) にさらに記載されている。 $\alpha$  およびTdについての曲線群ならびにZnOおよびNa<sub>2</sub>Oに記載された限界値から、出発混合物の組成との関連で $\alpha$  およびTdに関する所望の値を有するガラスフリットのモルでの組成を測定することができる (図6および図9)。

【0046】組12. 5の次の組成物:  $La_2O_3$  12. 5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75-Na<sub>2</sub>O 10 (モルでの組成) への添加剤としてのZnOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との組合せの影響は、図10 ( $\alpha$ ) および図11 (Td) に示されている。 $\alpha$  およびTdについての曲線群ならびにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびZnOに記載された限界値から、出発混合物の組成との関連で $\alpha$  およびTdに関する所望の値を有するガラスフリットのモルでの組成を測定することができる (図12)。

【0047】第5表には、組成物が (モルで) 包含されており、かつ組6. 5および12. 5の場合にBaOによるNa<sub>2</sub>Oの交換が生じることが示されている。

【0048】組12. 5:  $La_2O_3$  12. 5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12. 5-ZnO 15-[10-x] Na<sub>2</sub>O-x BaO。

【0049】組6. 5:  $La_2O_3$  6. 5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20-ZnO 15-[10-x] Na<sub>2</sub>O-x BaO。

【0050】

【表12】

15  
第5表

No.	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> O	BaO	$\alpha \times 10^{-7}$ K <sup>-1</sup>	Td (°C)
21	12,5	75	12,5	15	10		68,8	595
18	12,5	75	12,5	15	5	5	59,6	596
20	12,5	75	12,5	15		10	61,9	619
7	6,5	75	20	15	10		61,9	551
6	6,5	75	20	15	5	5	55,3	594
1	6,5	75	20	15		10	57,9	612

(組成物の酸化物含量は、モルで記載されている)

## 【0051】第5表

No.  $\alpha \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  (組成物の酸化物含量は、モルで記載されている)

第5表によれば、BaOによるNa<sub>2</sub>Oの部分的交換により、 $\alpha$ の明らかな減少および同時にTdの僅かな上昇が生じる。 $\alpha$ の作用は、この場合によりいっそう大きい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との組合せの場合の平均的熱膨張係数 $\alpha$ に対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図2】図2は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との組合せの場合の温度Td（溶融開始）に対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図3】図3は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との組合せの場合のモルでの酸化物含量を表す表。

【図4】図4は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnOとの組合せの場合の平均的熱膨張係数 $\alpha$ に対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図5】図5は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnOとの組合せの場合の温度Tdに対して記載された値の

曲線群を示す線図。

【図6】図6は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnOとの組合せの場合のモルでの酸化物含量を表す表。

【図7】図7は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnOとの組合せの場合の平均的熱膨張係数 $\alpha$ に対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図8】図8は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnOとの組合せの場合の温度Tdに対して記載された値の曲線群を示す線図。

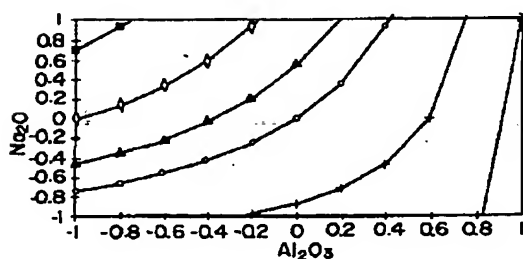
【図9】図9は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75への添加剤としてのNa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnOとの組合せの場合のモルでの酸化物含量を表す表。

【図10】図10は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75-Na<sub>2</sub>O 10への添加剤としてのZnOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との組合せの場合の平均的熱膨張係数 $\alpha$ に対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図11】図11は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75-Na<sub>2</sub>O 10への添加剤としてのZnOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との組合せの場合の温度Tdに対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図12】図12は、組12.5の次の組成物：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75-Na<sub>2</sub>O 10への添加剤としてのZnOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との組合せの場合のモルでの酸化物含量を表す表。

【図1】

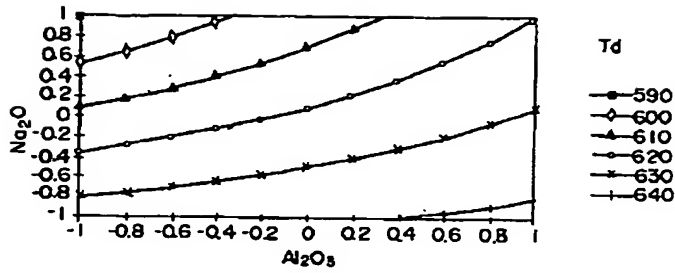


【図3】

$\alpha$ ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	図1および図2		図4および図5		
	-1	+1	-1	+1	
— 6222	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル)	12.5	ZnO (モル)	15	20
— 63	Na <sub>2</sub> O (モル)	5	Na <sub>2</sub> O (モル)	10	15
● 6422					
● 65					
◇ 6522					
● 6.822					

【図6】

【図 2】



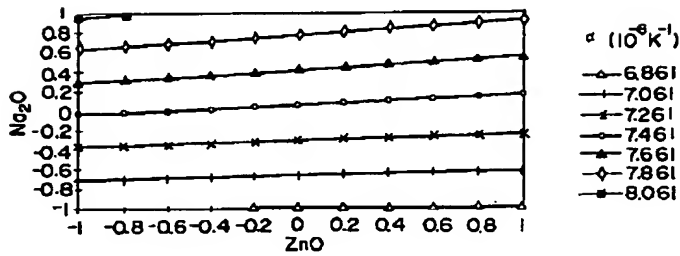
【図 9】

図7および図8	-1	+1
ZnO (モル)	0	20
$\text{Na}_2\text{O}$ (モル)	0	10

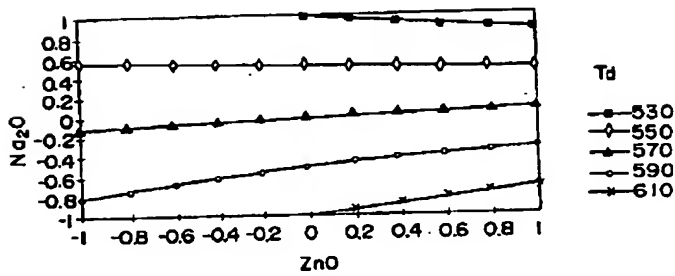
【図 12】

図10および図11	-1	+1
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル)	12.5	20
ZnO (モル)	0	1.5

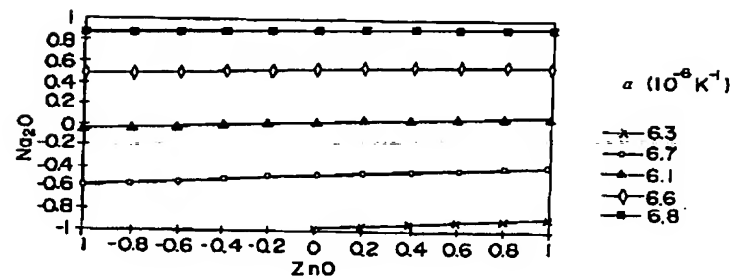
【図 4】



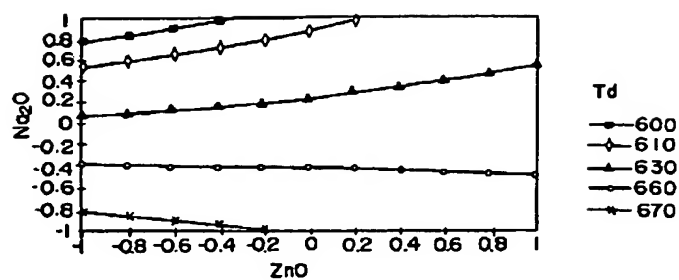
【図 5】



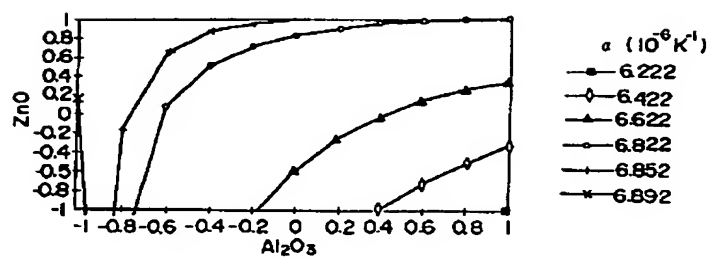
【図 7】



【図8】



【図10】



【図11】

